

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-158684

(43)Date of publication of application : 19.06.1990

(51)Int.Cl.

C09K 3/14
H01L 21/304

(21)Application number : 63-313480

(71)Applicant : MITSUBISHI MONSANTO CHEM CO

(22)Date of filing : 12.12.1988

(72)Inventor : SASAKI SHIGEO

(54) FINE-POLISHING COMPOSITION FOR WAFER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject composition containing water, colloidal silica particles, a water-soluble polymer compound and a water-soluble salt, giving a smooth surface in a short time, necessitating only a small amount of silica as necessary minimum amount and stably storable over a long period.

CONSTITUTION: The objective composition contains (A) water, (B) colloidal silica particles preferably having an average particle diameter of 5-500 μ m and an areal density of silanol groups on silica particle of 1-10/nm², (C) a water-soluble polymer compound preferably composed of polyacrylamide, a copolymer of acrylamide and acrylic acid, guar gum grafted with acrylamide or schizophyllan and (D) a water-soluble salt preferably selected from potassium chloride and perchloric acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-158684

⑤ Int. Cl.³C 09 K 3/14
H 01 L 21/304

識別記号

3 2 1 X
P

庁内整理番号

7043-4H
8831-5F

⑬ 公開 平成2年(1990)6月19日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全13頁)

⑭ 発明の名称 ウェハーのファイン研磨用組成物

⑯ 特 願 昭63-313480

⑰ 出 願 昭63(1988)12月12日

⑱ 発 明 者 佐々木 茂男 三重県四日市市東邦町1番地 三菱モンサント化成株式会社
四日市研究所内

⑲ 出 願 人 三菱モンサント化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

明 細 書

1 発明の名称

ウェハーのファイン研磨用組成物

2 特許請求の範囲

(1) 水、コロイダルシリカ粒子、水溶性性の高分子化合物、水溶性性の塩類を含有してなることを特徴とするウェハーのファイン研磨用組成物。

(2) コロイダルシリカ粒子は、その平均粒径が5ミリミクロンないし500ミリミクロンのものであり、シリカ粒子表面のシラノール基の面密度が1〜10個/μm²の範囲にあることを特徴とする請求項(1)記載のウェハーのファイン研磨用組成物。

(3) 水溶性性の高分子化合物が、分子量10万以上の、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸、マレイン酸とビニルモノマーとの共重合体、グアガム、グアガムにビニルモノマーをグラフト重合させた

重合物、キサンタンガムにビニルモノマーをグラフト重合させた重合物、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、シソフィラン、マンナン、ゲランガムよりなる群から選ばれた1種類以上であることを特徴とする請求項(1)記載のウェハーのファイン研磨用組成物。

(4) 水溶性性の塩類が、その陽イオンがリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、アンモニウムイオンからなる群から選ばれた1種と、陰イオンがフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、アクリル酸イオン、シュウ酸イオンからなる群から選ばれた1種とを組み合わせたものから選ばれた化合物群の1種以上であることを特徴とする、請求項(1)記載のウェハーのファイン研磨用組成物。

(5) コロイダルシリカの含有率が、0.1重量%以上であり、水溶性性の高分子が1ppm以上、水溶性性の塩類が20ppm以上であることを特徴

とする、請求項(1)記載のウェハーのファイン研磨用組成物。

3 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は電気集積回路の支持結晶として広範囲に使用されているウェハーの表面を、平滑に研磨するための組成物に関する。更に詳しくは、ウェハー表面の10 μ mより大きい凹凸を平滑に研磨するファイン研磨組成物に関する。

「従来技術」

電気集積回路の支持結晶として広範囲に使用されているウェハーは、通常、ケイ素マタハゲルマニウム結晶のインゴットからスライスし、これらの表面を研磨して、できる限り凹凸のない平面を形成させた後に、回路形成に供されている。

何故なら、ウェハー表面上に回路パターンを線描する時、表面に凹凸があると、精密かつ精緻に線描することが困難になるとともに、ウェハーの電気特性の不均一化を招く原因となるからである。

このようなウェハーの表面を研磨するために、

た。

更に、特公昭61-14655号公報(米国特許第4,260,396号明細書に対応する。)には、水に可溶性のカルボキシメチレンゴム、またはキサンタンガムを含有する研磨剤が開示されている。しかし、この研磨剤によって平滑研磨面を形成するに要する研磨時間、および研磨後、洗浄のための水を流しながらのいわゆる空研磨を、長時間行なわなくてはならないという欠点があった。また、平滑面を形成するに必要な最低シリカ量が多い、という欠点があった。

「発明が解決しようとした課題」

本発明は、従来技術の研磨剤組成物に存在していた欠点を排除し、次のような諸課題を解決することを目的とする。

1. ウェハーを研磨した時に、微分干涉型顕微鏡で観察しても、凹凸の見えない研磨面を与える研磨剤を提供する。
2. 平滑面を与えるに要する研磨時間が短い研磨剤を提供する。

従来から種々の研磨剤が提案されている。

例えば、米国特許第3,170,273号明細書には、シリカ濃度2〜50重量%を有するシリカゾル、およびシリカ濃度2〜100%のシリカゲルが研磨剤として開示されている。また、米国特許第3,328,141号明細書には、これら研磨剤にアルカリ性化合物を加えて、pHを10.5〜12.5に調整し、これを用いると、研磨速度が増大することが開示されている。しかしながら、これらの研磨剤で研磨したウェハーの表面を、微分干涉顕微鏡などで観察すると、5〜500 μ mの凹凸があり、充分満足できるものではない。

また、特公昭53-9910号公報には、石英、ケイ酸塩、ヘキサフルオロ珪酸塩を含有し、更に、炭素原子を3〜5個有する1価アルコール、およびポリビニルアルコールを含有する研磨剤が開示されている。しかし、このような研磨剤を用いても、まだ充分満足できる研磨面が得られない上に、これらアルコール類を含有する研磨剤は、長期間安定貯蔵することが困難であるという欠点があっ

3. 平滑面を与えるに必要な最低シリカ量が少ない研磨剤を提供する。

4. 長期間安定貯蔵可能な研磨剤を提供する。

「課題を解決するための手段」

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討の結果、コロイダルシリカ粒子を含むスラリーに、特定の水溶性性の高分子化合物を含有させ、さらに特定の水溶性性の塩類を含有させた組成物とすると、上記目的が達成されることの知見を得て、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨とするところは、水、コロイダルシリカ粒子、水溶性性の高分子化合物、水溶性性の塩類を含有してなることを特徴とするウェハーのファイン研磨用組成物に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の実施において有用なコロイダルシリカは、液中にある無定形シリカの安定なコロイド分散体をいう。この液中において、シリカ粒子の平均粒径は5〜500ミリミクロンの範囲内にあるのがよい。平均粒径5ミリミクロン未満では、

コロイド状分散体に含まれるケイ酸のモノマーやオリゴマーの割合が多くなり、これらを多く含むものでシリコンなどのウェハー表面を研磨すると、ウェハー表面にシリカとなって付着するので好ましくない。平均粒径が500ミリミクロンを超える場合は、ウェハー表面に引っ掻き傷が生じやすくなるので、好ましくない。

なお、本発明で平均粒径とは、粒子が凝集せず単離した状態で存在する場合には、その状態にある粒子の平均粒径を意味し、粒子が凝集した状態で存在する場合には、その状態にある平均粒径を意味する。

本発明において、有用なコロイダルシリカは、粒子表面にシラノールを1〜10コ/nm²の面密度で有するのがよい。粒子表面のシラノールの面密度が上の範囲であると、シリカ粒子の水和性が向上し、シラノールの面密度が1コ/nm²未満のシリカパウダーを含有した研磨剤に較べて、水分散性が優れたものとなる。

シリカ粒子表面のシラノールの面密度は、例え

$$\begin{aligned}\text{面密度(コ/nm}^2\text{)} &= \frac{W \times 6 \times 10^{22}}{\frac{3}{220} W \times S \times \frac{1}{r} \times 10^{21}} \\ &= \frac{4.40 \times M \times r}{W \times S} \times 100\end{aligned}$$

ただし、 r はシリカ粒子の平均粒径(nm)を意味する。

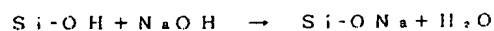
シラノールを1〜10コ/nm²の面密度で有するコロイダルシリカは、水ガラス中のナトリウムイオンを減じた状態で、ケイ酸を縮重合反応させ、シリカ粒子を形成させることによって得られる。このようなコロイダル粒子の製法の詳細は

"The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry" Ralph K. Iler JOHN WILEY & SONS(1979)の第3章に記述されている。

本発明に係る研磨剤組成物は、水溶解性の高分子化合物を含有している。しかし、水溶解性の高分子化合物は、ウェハーの研磨の際、研磨布とウェハー表面との間で、研磨布の滑り方向にきれいな層流が形成され、ウェハー表面を一層平滑に

ば次の方法によって測定することができる。

(1) まず、シリカゾルをイオン交換し、このイオン交換法によって金属イオンを除去したシリカゾル(W_g)に水酸化ナトリウムを滴下して、pHが8に達するまでに要する水酸化ナトリウムのモル数(M)を測定する方法。この際の反応は、次のように進行すると推定される。



(2) イオン交換したシリカゾル中のシリカ分(S重量%)を、乾固法によって測定する。

(3) シラノールの面密度は、次のように計算することができる。

$$\begin{aligned}\text{面密度(コ/nm}^2\text{)} &= \frac{\text{シリカゾル中のシラノールの数}}{\text{シリカゾル中のシリカの表面積}} \\ \text{シリカゾル中のシラノール数} &= M \times 6 \times 10^{22} \\ &\quad (\text{単位:コ})\end{aligned}$$

シリカゾル中のシリカの表面積

$$\begin{aligned}&= \frac{W \times S}{100 \times 2.2 \times 10^{-21}} \times \frac{4\pi r^2}{3 \times r^3} \\ &= \frac{3}{220} W \times S \times \frac{10^{21}}{r} \quad (\text{単位:nm}^2)\end{aligned}$$

する機構を果す。

水溶解性の高分子化合物としては、ポリエチレンオキシサイド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸、マレイン酸とビニルモノマーとの共重合体、グアガム、グアガムにビニルモノマーをグラフト重合させた重合体、キサンタンガムにビニルモノマーをグラフト重合させた重合体、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、シゾフィラン、マンナン、ゲランガムなどが挙げられる。

これらは分子量が10万以上のものとする。分子量が10万未満であると、研磨の際、研磨布とウェハー表面との間に層流が形成されないのが好ましくない。なお、本発明において高分子化合物の分子量は、光散乱法(例えば、昭和53年に(株)九研から発行された新実験化学講座第19巻、第571頁〜第585頁参照)によって測定したものをいう。

上記の水溶解性の高分子化合物は、次のように

して調製することができる。

ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリノタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸などは、対応するモノマー(単量体)を公知の方法によって重合させることによって、製造することができる。

マレイン酸と共重合させ得るビニルモノマーとしては、ノチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどがあげられる。マレイン酸とこれらビニルモノマーとの共重合体もまた、公知の方法によって製造することができる。

グアガムは、マノ科の植物グアの種子の胚乳部分に含まれている粘液質のガラクトマンナンを意味する。キサントタンガムは、キサントモナスカンズベストリスの純粋な培養液によって得られる高分子多糖類を意味する。

グアガムまたはキサントタンガムにグラフトさせるビニルモノマーとしては、アクリル酸、ノタ

のが好ましい。

コンドロイチン硫酸は、哺乳動物の結合組織から抽出されるムコ多糖類の1種のコンドロイチン硫酸と、デルマタン硫酸の意味であり、ヒアルロン酸は鶏冠から抽出されるムコ多糖類の1種である。シゾフィランは、スエヒロタケから抽出される高分子多糖類であり、マンナンは、ヤシ科植物の胚乳細胞壁、またはコディウムなどの海藻から採取される高分子多糖類であり、ゲランガムは、シュードモナスエロディーが産生する高分子多糖類である。

本発明に係る研磨用組成物中の、水溶性性の高分子化合物の含有量は、通常1ppm以上であり、特に10～1000ppmの範囲が好ましい。含有量がこれらの範囲内にある研磨剤組成物を用いてウェハーを研磨するときは、研磨布とウェハー表面との間で、滑り方向に屑流が形成され、ウェハー表面を一層平滑にすることができるが、含有量が1ppm未満では、上記屑流が形成されにくく、また、1000ppmを超えると、かえって乱流が

アクリル酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド等があげられる。グラフトさせるビニルモノマーは、1種でも2種以上であってもよい。

高分子多糖類に上記ビニルモノマーをグラフト重合させる方法は、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンスvol 30、4013～4018(1985)および同、vol 32、6163～6176(1986)に詳述されている方法などによればよい。

例えば、グアガムまたはキサントタンガムにアクリルアミドをグラフト重合させる場合には、グアガムまたはキサントタンガムを0.01～2.0重量%含む水溶液に、グアガムまたはキサントタンガム1gあたり、アクリルアミド1ミリモル～1モル、および重合開始剤1マイクロモル～10ミリモルの割合で加え、温度0～100℃の条件下、空気中もしくは不活性ガスの存在下、反応させればよい。重合開始剤としては、セリウムイオン系のラジカルを用いるのが好ましく、また、グアガムまたはキサントタンガムはできるだけ、純度の高いも

形成されやすくなるので好ましくない。

本発明に係る研磨用組成物は、水溶性性の塩類を含有している。水溶性性の塩類は、スラリー状を呈するファイン研磨用組成物中のシリカ粒子表面の水和層を薄くする機能を要する。これにより、研磨用組成物によるウェハーの研磨中に、シリカ粒子がウェハーにおよぼす力学的作用量が増大し、メカニカル研磨能が増大し、研磨能率が向上する。

水溶性性の塩類の具体例としては、陽イオンがリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、アンモニウムイオンからなる群から選ばれた1種と、陰イオンがフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、アクリル酸イオン、シュウ酸イオンからなる群から選ばれた1種と、を組み合わせたものから選ばれた化合物をいう。水溶性性の塩類は、1種でも2種以上の組み合わせであってもよい。中でもスラリー状を呈する研磨剤組成物中で、イオン解離度が高く、陽イオ

シの原子半径の大きい塩化カリウム、過塩素酸カリウムが好感である。

本発明に係るウェハのファイン研磨用組成物中の水溶性性の塩類の含有量は、通常20ppm以上とされる。水溶性性の塩類を含有させることにより、シリカ粒子表面に形成される水和層の厚さを減ずることができるが、20ppm未満ではこの効果が十分に發揮されないのが好ましくない。

本発明に係るウェハーのファイン研磨用組成物には、さらに必要があれば組成物の pH を 8 へ 12 に調節するために、アルカリ性化合物を添加することができる。

アルカリ性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アミン類またはアニモニアを使用することができ。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。中でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。アミン類としては、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジイソブ

粒子の水親和性が高く、水分散性に優れている。

(3) 本発明に係るファイン研磨用組成物を用いてウェハを研磨する時には、組成物中に配合される水溶解性の塩類によって、スラリー中のコロイダルシリカ粒子表面の水和層の厚さが薄いため、シリカ粒子が研磨中、ウェハに衝突する時にシリカ粒子のウェハにおよぼす力学的作用量が増大し、従ってメカニカル研磨能が増大するために、ファイン研磨の能率が塩類を配合されない組成物による研磨のそれより高くなっている。

·「突施例」

次の、本発明を実施例および比較例によって、更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に制約されるものではない。

実施例 1 ～ 15、比較例 1 ～ 2

(1) アクリルアミドをグラフト重合させた
ゲアガムの製造

高分子量グアガム(三晶(株)社製、商品名ノイ
プログット120)を水に溶解させて0.5%水溶
液とした。これを濾過法及びアルコール抽出法に

ロバノールアミン、エチレンジアミン、テトラエチルペンタミン、トリエチルペンタミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。これらの中では、エチレンジアミンが好ましい。

「発明の効果」

本発明は、次のように特別に顕著な効果を示すので、その産業上の利用価値は極めて大である。

(1) 本発明に係るファイン研磨用組成物を用いてウェハーを研磨する時には、水溶性性の高分子化合物が研磨布とウェハーの間で層流を形成させ、乱流の発生を抑制する。従って、研磨されたウェハーの表面は、微分干渉型顕微鏡で観察しても凹凸が認められない平滑な研磨面が得られる。

(2) 本発明に係るファイン研磨用組成物は、シリカ粒子として粒子表面にシラノールを1〜100/nm²の面密度で有するコロイダルシリカを含有しているので、粒子表面にシラノール基を100/nm²以下しか有しないシリカ粒子を含むシリカパウダーを含有した研磨剤に比べて、シリカ

よって精製した。この精製法は次の手順通りとした。

まず、ポアサイズ 1-10 ミクロンのメッシュ
フィルターを用い、濾過法によってグアガム水溶
液中の粗大不純物を除去した。グアガムはアルコ
ールに溶けないので、グアガム水溶液をアルコー
ルに注ぎ、アルコール溶出物を溶出させ、沈澱物
を回収した。この沈澱物を乾燥させた後、再び水
に溶解させて所定濃度、本例においては、1 重量
% のグアガム水溶液を得た。

得られた1重量%水溶液1 l にアクリルアミド0.5モルを加え、窒素を泡出させながら、攪拌し、これに環合開始剤として硝酸セリウムアンモニウムを0.3ミリモル加え、更に攪拌しながら、室温で24時間反応させ、アクリルアミドをグラフト化させたグアガム(以下「GGG」という。)を得た。

(2) 研 磨 用 組 成 物 の 調 整

平均粒子径が60ミリミクロンで、シリカ粒子を50重量%含有し、粒子表面のシラノールの面

密度が $8\text{コ}/\text{nm}^2$ のコロイダルシリカ；水溶性の高分子化合物としてのGGG、ポリアクリルアミド(三菱化成(株)製、商品名ダイヤクリアMN3000)(以下「PAAM」という。)の水溶液(0.5重量%濃度)、シソフィラン(以下「SPH」という。)；水溶性の塩類としてのKCl；のそれぞれを、第1表に記載した割合で秤量し、純水と混合して、コロイダルシリカ0.1重量%を含む研磨用組成物を得た。ただし、比較例2では、シリカパウダー(日本シリカ工業(株)製、商品名ニップシールE220A、粒子表面のシラノールの面密度が $1\text{コ}/\text{nm}^2$ 以下のもの)を、純水に1重量%の含量に、分散させたものである。

(3) ウェハのファイン研磨試験

スピードファム製研磨機、SPAW36を使用し、柔らかめのスウェードタイプの研磨布を用いて、上記研磨用組成物を1分間当り11の割合で供給しながら、シリコンウェハを研磨した。この際の研磨圧力は $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、ウェハと研磨布の相対速度を $1\text{m}/\text{sec}$ とし、研磨中の研磨布

の温度は 40°C とした。

研磨機による研磨でウェハ表面が平滑になるまで(平滑になったかどうかは、研磨途中に微分干渉型顕微鏡で観察)の時間を測定した。その結果を、第1表に示す。

研磨機による研磨後、上記研磨用組成物の代りに水を流しながらリンス研磨し、ウェハ面上のシリカ、多量類高分子を除去した。リンス研磨に要した時間(リンス研磨終了時点は、ウェハ面を微分干渉型顕微鏡で観察して決定)を測定した。

(4) 研磨組成物中のシリカ粒子の分散試験

高さ5cmで、容量が100ccの蓋付き試験管に、スラリー状のファイン研磨用組成物を採取し、一昼夜静置したあと、当該試験管を倒置し、ついで正置する操作を繰り返して、シリカ粒子がスラリー中に均一に分散する状態を肉眼で観察し、均一に分散するまでに要した操作回数を表示した。

第 1 表

項目 番号	水溶性性の 高分子化合物		水溶性性の 塩 類		アルカリ性物質		ウェハの研磨試験		研磨組成物 中のシリカ の分散試験
	種類	含量(ppm)	種類	含量(ppm)	種 類	組成物 の pH	平滑面が得られ るまでの時間	リンス研磨 時間	
実施例 1	GGG	100 *1	KCl	0.005	—	9.8	10分	30秒	5回
" 2	GGG	100 *1	KCl	0.005	エチレンジアミン	11.0	9	30	5
" 3	GGG	100 *1	KCl	0.01	—	9.7	5	30	5
" 4	GGG	100 *1	KCl	0.05	—	9.6	3	30	5
" 5	GGG	100 *1	KCl	0.1	—	9.6	1	30	5
" 6	PAAM	100	KCl	0.005	—	9.8	15	30	5
" 7	PAAM	100	KCl	0.005	エチレンジアミン	11.0	13	30	5
" 8	PAAM	100	KCl	0.01	—	9.7	10	30	5
" 9	PAAM	100	KCl	0.05	—	9.6	5	30	5
" 10	PAAM	100	KCl	0.1	—	9.6	3	30	5
" 11	SPH	100	KCl	0.005	—	9.8	10	30	5
" 12	SPH	100	KCl	0.005	エチレンジアミン	11.0	9	30	5
" 13	SPH	100	KCl	0.01	—	9.7	5	30	5
" 14	SPH	100	KCl	0.05	—	9.6	3	30	5
" 15	SPH	100	KCl	0.1	—	9.6	1	30	5
比較例 1	—	—	—	—	—	9.8	20分以上	—	5
" 2	GGG	100 *1	—	—	アンモニア	10.0	5	1分	100

[注] *1 グアム換算の含有量を意味する。

第1表より、次のことが明らかとなる。

1. 本発明に係る研磨用組成物によって研磨する時には、とりわけ水溶解性の塩類を多く加えた研磨用組成物で研磨する時には、ファイン研磨時間が短くなり、研磨剤として好適である。また、スラリーのシリカ粒子の分散性も非常によいので、扱い易い。

2. これに対し、比較例1のごとく水溶解性の高分子化合物を加えていない研磨用組成物は、ファイン研磨が達成されない。また、比較例2のごとく、シリカ粒子をシリカパウダーとして与えた場合には、ファイン研磨性においては好適であるが、分散性において本発明に係る研磨用組成物に比べて劣り、研磨中常に攪拌してはならない。

特許出願人 三菱モンサント化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)

7 補正の内容

明細書を別紙全文訂正明細書の通り補正する

手続補正書

平成1年12月26日

特許庁長官 吉田 文 殿

1 事件の表示

昭和63年特許願第313480号

2 発明の名称

ウェハーのファイン研磨用組成物

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

名称 (604) 三菱モンサント化成株式会社

4 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱化成株式会社内

氏名 (6806) 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)

5 補正により増加する発明の数

0

6 補正の対象

方式
審査

関

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

全文訂正明細書

1 発明の名称

ウェハーのファイン研磨用組成物

2 特許請求の範囲

(1) 水、コロイダルシリカ粒子、水溶解性の高分子化合物、水溶解性の塩類を含有してなることを特徴とするウェハーのファイン研磨用組成物。

(2) コロイダルシリカ粒子は、その平均粒径が5ミリミクロンないし500ミリミクロンのものであり、シリカ粒子表面のシラノール基の面密度が1~10個/ nm^2 の範囲にあることを特徴とする請求項(1)記載のウェハーのファイン研磨用組成物。

(3) 水溶解性の高分子化合物が、分子量10万以上の、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリアクリル酸、ポリノタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸、マレイン酸とビニルモノマーとの共重合体、グアガム、グアガムにビニルモノマーをグラフト重合させた

重合物、キサンタンガムにビニルモノマーをグラフト重合させた重合物、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、シゾフィラン、マンナン、アラガンムよりなる群から選ばれた1種類以上であることを特徴とする請求項(1)記載のウェハースのファイン研磨用組成物。

(4) 水溶性性の高分子化合物がポリアクリルアミド、アクリルアミドとアクリル酸との共重合体、アクリルアミドをグラフト化させたアラガンム及びシゾフィランからなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項(1)記載のウェハースのファイン研磨用組成物。

(5) 水溶性性の塩類が、その陽イオンがリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、アンモニウムイオンからなる群から選ばれた1種と、陰イオンがフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、アクリル酸イオン、シュウ酸イオンからなる群から選ばれた1種とを組み

ハー表面の10 μ mより大きい凹凸を平滑に研磨するファイン研磨組成物に関する。

「従来技術」

電気集積回路の支持結晶として広範囲に使用されているウェハースは、通常、ケイ素^{又は}ゲルマニウム結晶のインゴットからスライスし、これらの表面を研磨して、できる限り凹凸のない平面を形成させた後に、回路形成に供されている。

何故なら、ウェハース表面上に回路パターンを線描する時、表面に凹凸があると、精密かつ精緻に線描することが困難になるとともに、ウェハースの電気特性の不均一化を招く原因となるからである。

このようなウェハースの表面を研磨するために、従来から種々の研磨剤が提案されている。

例えば、米国特許第3,170,273号明細書には、シリカ濃度2〜50重量%を有するシリカゾル、およびシリカ濃度2〜100%のシリカゲルが研磨剤として開示されている。また、米国特許第3,328,141号明細書には、これら研磨剤にアルカリ性化合物を加えて、pHを10.5〜

合せたものから選ばれた化合物群の1種以上であることを特徴とする、請求項(1)記載のウェハースのファイン研磨用組成物。

(6) 水溶性性の塩類が塩化カリ及び過塩素酸からなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項(1)記載のウェハースのファイン研磨用組成物。

(7) コロイダルシリカの含有率が、0.1重量%以上であり、水溶性性の高分子が1ppm以上、水溶性性の塩類が20ppm以上であることを特徴とする、請求項(1)記載のウェハースのファイン研磨用組成物。

(8) ウェハースのファイン研磨用組成物のpHが8〜12に調整されていることを特徴とする請求項(1)記載のウェハースのファイン研磨用組成物。

3 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は電気集積回路の支持結晶として広範囲に使用されているウェハースの表面を、平滑に研磨するための組成物に関する。更に詳しくは、ウェ

ハース表面の10 μ mより大きい凹凸を平滑に研磨するファイン研磨組成物に関する。

また、特公昭53-9910号公報には、石英、ケイ酸塩、ヘキサフルオロ珪酸塩を含有し、更に、炭素原子を3〜5個有する1価アルコール、およびポリビニルアルコールを含有する研磨剤が開示されている。しかし、このような研磨剤を用いても、まだ充分満足できる研磨面が得られない上に、これらアルコール類を含有する研磨剤は、長期間安定貯蔵することが困難であるという欠点があった。

更に、特公昭61-14655号公報(米国特許第4,260,396号明細書に対応する。)には、水に可溶性のカルボキシメチレンゴム、またはキサンタンガムを含有する研磨剤が開示されている。しかし、この研磨剤によって平滑研磨面を形成するに要する研磨時間、および研磨後、洗浄のため

の水を流しながらのいわゆる空研磨を、長時間行なわなくてはならないという欠点があった。また、平滑面を形成するのに必要な最低シリカ量が多い、という欠点があった。

「発明が解決しようとした課題」

本発明は、従来の研磨剤組成物に存在していた欠点を排除し、次のような諸課題を解決することを目的とする。

1. ウェハを研磨した時に、微分干渉型顕微鏡で観察しても、凹凸の見えない研磨面を与える研磨剤を提供する。
2. 平滑面を与えるに要する研磨時間が短い研磨剤を提供する。
3. 平滑面を与えるに必要な最低シリカ量が少ない研磨剤を提供する。
4. 長期間安定貯蔵可能な研磨剤を提供する。

「課題を解決するための手段」

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討の結果、コロイダルシリカ粒子を含むスラリーに、特定の水溶性性の高分子化合物を含有させ、

るので、好ましくない。

なお、本発明で平均粒径とは、粒子が凝集せずに単離した状態で存在する場合には、その状態にある粒子の平均粒径を意味し、粒子が凝集した状態で存在する場合には、その状態にある平均粒径を意味する。

本発明において、有用なコロイダルシリカは、粒子表面にシラノールを1〜10コ/nm²の面密度で有するのがよい。粒子表面のシラノールの面密度が上の範囲であると、シリカ粒子の水和性が向上し、シラノールの面密度が1コ/nm²未満のシリカパウダーを含有した研磨剤に較べて、水分散性が優れたものとなる。

シリカ粒子表面のシラノールの面密度は、例えば次の方法によって測定することができる。

(1) まず、シリカゾルをイオン交換し、このイオン交換法によって金属イオンを除去したシリカゾル(Wg)に水酸化ナトリウムを滴下して、pHが8に達するまでに要する水酸化ナトリウムのモル数(M)を測定する方法。この際の反応は、次の

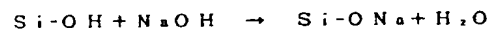
さらに特定の水溶性性の塩類を含有させた組成物とすると、上記目的が達成されることの知見を得て、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨とするところは、水、コロイダルシリカ粒子、水溶性性の高分子化合物、水溶性性の塩類を含有してなることを特徴とするウェハのファイン研磨用組成物に存する。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の実施において有用なコロイダルシリカは、液中にある無定形シリカの安定なコロイド状分散体をいう。この液中において、シリカ粒子の平均粒径は5〜500ミリミクロンの範囲内特に好ましくは、100ミリミクロン以下にあるのがよい。平均粒径5ミリミクロン未満では、コロイド状分散体に含まれるケイ酸のモノマーやオリゴマーの割合が多くなり、これらを多く含むものでシリコンなどのウェハ表面を研磨すると、ウェハ表面にシリカとなって付着するので好ましくない。平均粒径が500ミリミクロンを超える場合は、ウェハ表面に引っ掻き傷が生じやすくな

ように進行すると推定される。



(2) イオン交換したシリカゾル中のシリカ分(S重量%)を、乾固法によって測定する。

(3) シラノールの面密度は、次のように計算することができる。

$$\text{面密度 (コ/nm}^2\text{)} = \frac{\text{シリカゾル中のシラノールの数}}{\text{シリカゾル中のシリカの表面積}}$$

$$\text{シリカゾル中のシラノール数} = M \times 6 \times 10^{23} \quad (\text{単位:コ})$$

シリカゾル中のシリカの表面積

$$= \frac{W \times S}{100 \times 2.2 \times 10^{-21}} \times \frac{4\pi r^2}{3}$$

$$= \frac{3}{220} W \times S \times \frac{10^{21}}{r} \quad (\text{単位:nm}^2)$$

$$\text{面密度 (コ/nm}^2\text{)} = \frac{M \times 6 \times 10^{23}}{\frac{3}{220} W \times S \times \frac{1}{r} \times 10^{21}}$$

$$= \frac{440 \times M \times r}{W \times S} \times 100$$

ただし、 \hat{r} はシリカ粒子の平均半径(nm)を意味する。

シラノールを1〜10コ/nm²の面密度で有す

るコロイダルシリカは、水ガラス中のナトリウムイオンを減じた状態で、ケイ酸を縮重合反応させ、シリカ粒子を形成させることによって得られる。このようなコロイダル粒子の製法の詳細は "The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry" Ralph K. Iler JOHN WILEY & SONS(1979)の第3章に記述されている。

本発明に係る研磨剤組成物は、水溶性性の高分子化合物を含有している。しかして、水溶性性の高分子化合物は、ウェハーの研磨の際、研磨布とウェハー表面との間で、研磨布の滑り方向にきれいな層流が形成され、ウェハー表面を一層平滑にする機能を果たす。

水溶性性高分子化合物としては、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、エチレンオキサイド、ビニルピロリドンなどの重合体もしくは、これらモノマーの共重合体、ヒドロキシプロピルセルローズ、マレイン酸とビニルモノマーとの共重合体、グアガム、グ

チレンオキサイド、ポリビニルピロリドンなどに対応するモノマー(単量体)を公知の方法によって重合させることによって製造することができる。

マレイン酸と共重合させ得るビニルモノマーとしては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテルなどがあげられる。マレイン酸とこれらビニルモノマーとの共重合体もまた、公知の方法によって製造することができる。

グアガムは、マノ科の植物グアの種子の胚乳部分に含まれている粘液質のガラクトマンナンを意味する。キサンタンガムは、キサントモナスカンズベストリスの純粋な培養発酵によって得られる高分子多糖類を意味する。

グアガムまたはキサンタンガムにグラフトさせ得るビニルモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、アクリルアミド等があげられる。グラフトさせるビニルモノマーは、1種でも2種以上であってもよい。

高分子多糖類に上記ビニルモノマーをグラフト

アガムにビニルモノマーをグラフト重合させた重合体、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、シゾフィラン、マンナン、グラナガムなどが挙げられる。特に好ましい水溶性性高分子化合物としては、ポリアクリルアミド、アクリル酸とアクリルアミド共重合体、アクリルアミドをグラフト化させたグアガム及びシゾフィランなどである。

これらは分子量が10万以上のものとする。分子量が10万未満であると、研磨の際、研磨布とウェハー表面との間に層流が形成されないのが好ましくない。なお、本発明において高分子化合物の分子量は、光散乱法(例えば、昭和53年に(株)丸善から発行された新実験化学講座第19巻、第571頁〜第585頁参照)によって測定したものをいう。

上記の水溶性性の高分子化合物は、次のようにして調製することができる。

ポリアクリルアミド、アクリルアミドとアクリル酸との共重合体、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリイタコン酸、ポリマレイン酸、ポリエ

重合させる方法は、ジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス vol. 30, 4013〜4018(1985)および同、vol. 32, 6163〜6176(1986)に詳述されている方法などによればよい。

例えば、グアガムまたはキサンタンガムにアクリルアミドをグラフト重合させる場合には、グアガムまたはキサンタンガムを0.01〜2.0重量%含む水溶液に、グアガムまたはキサンタンガム1gあたり、アクリルアミド1ミリモル〜1モル、および重合開始剤1マイクロモル〜10ミリモルの割合で加え、温度0〜100℃の条件下、空気中もしくは不活性ガスの存在下、反応させればよい。重合開始剤としては、セリウムイオン系のラジカルを用いるのが好ましく、また、グアガムまたはキサンタンガムはできるだけ、純度の高いものが好ましい。

コンドロイチン硫酸は、哺乳動物の結合組織から抽出されるムコ多糖類の1種のコンドロイチン硫酸と、デルマタン硫酸の意味であり、ヒアルロ

ン酸は屈根から抽出されるムコ多糖類の1種である。シゾフィランは、スエヒロタケから抽出される高分子多糖類であり、マンナンは、ヤシ科植物の胚乳細胞壁、またはコディウムなどの海藻から採取される高分子多糖類であり、アラガムは、シュードモナスエロディーが産生する高分子多糖類である。

本発明に係る研磨用組成物中の、水溶性性の高分子化合物の含有量は、通常1ppm以上であり、特に10～1000ppmの範囲が好ましい。含有量がこれらの範囲内にある研磨剤組成物を用いてウェハーを研磨するときは、研磨布とウェハー表面との間で、滑り方向に層流が形成され、ウェハー表面を一層平滑にすることができるが、含有量が1ppm未満では、上記層流が形成されにくく、また、1000ppmを超えると、かえって乱流が形成されやすくなるので好ましくない。

本発明に係る研磨用組成物は、水溶性性の塩類を含有している。水溶性性の塩類は、スラリー状を呈するファイン研磨用組成物中のシリカ粒子表

上とされる。水溶性性の塩類を含有させることにより、シリカ粒子表面に形成される水和層の厚さを減ずることができるが、20ppm未満ではこの効果が十分に発揮されないのが好ましくない。

本発明に係るウェハーのファイン研磨用組成物には、さらに必要があれば組成物のpHを8～12に調節するために、アルカリ性化合物を添加することができる。

アルカリ性化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、アミン類またはアミノニアを使用することができる。アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムなどが挙げられる。中でも水酸化カリウム、水酸化ナトリウムが好ましい。アミン類としては、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、テトラエチルペンタミン、トリエチルペンタミン、ジエチレントリアミン、ヘキサノチレンジアミン等が挙げられる。これらの中では、エチレンジアミンが

面との水和層を薄くする機能を奏する。これにより、研磨用組成物によるウェハーの研磨中に、シリカ粒子がウェハーにおよぼす力学的作用量が増大し、メカニカル研磨能が増大し、研磨能率が向上する。

水溶性性の塩類の具体例としては、陽イオンがリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン、アンモニウムイオンからなる群から選ばれた1種と、陰イオンがフッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、過塩素酸イオン、炭酸イオン、ギ酸イオン、酢酸イオン、アクリル酸イオン、シュウ酸イオンからなる群から選ばれた1種と、を組み合わせたものから選ばれた化合物をいう。水溶性性の塩類は、1種でも2種以上の組み合わせであってもよい。中でもスラリー状を呈する研磨剤組成物中で、イオン解離度が高く、陽イオンの原子半径の大きい塩化カリウム、過塩素酸カリウムが好適である。

本発明に係るウェハーのファイン研磨用組成物中の水溶性性の塩類の含有量は、通常20ppm以

好ましい。

「発明の効果」

本発明は、次のように特別に顕著な効果を示すので、その産業上の利用価値は極めて大である。

(1) 本発明に係るファイン研磨用組成物を用いてウェハーを研磨する時には、水溶性性の高分子化合物が研磨布とウェハーの間で層流を形成させ、乱流の発生を抑制する。従って、研磨されたウェハーの表面は、微分干涉型顕微鏡で観察しても凹凸が認められない平滑な研磨面が得られる。

(2) 本発明に係るファイン研磨用組成物は、シリカ粒子として粒子表面にシラノールを1～10コ/nm²の面密度で有するコロイダルシリカを含有しているので、粒子表面にシラノール基を1コ/nm²以下しか有しないシリカ粒子を含むシリカパウダーを含有した研磨剤に比べて、シリカ粒子の水親和性が高く、水分散性に優れている。

(3) 本発明に係るファイン研磨用組成物を用いてウェハーを研磨する時には、組成物中に配合される水溶性性の塩類によって、スラリー中のコ

ロイデルシリカ粒子表面の水和層の厚さが薄いため、シリカ粒子が研磨中、ウェハーに衝突する時にシリカ粒子のウェハーにおよぼす力学的作用量が増大し、従ってメカニカル研磨能が増大するために、ファイン研磨の能率が塩類を配合されない組成物による研磨のそれより高くなっている。

「実施例」

次の、本発明を実施例および比較例によって、更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の例に制約されるものではない。実施例1〜15、比較例1〜2

(1) アクリルアミドをグラフト重合させた グアガムの製造

高分子量グアガム(三品(株)製、商品名ノイブログット120)を水に溶解させて0.5%水溶液とした。これを濾過法及びアルコール溶出法によって精製した。この精製法は次の手順通りとした。

まず、ポアサイズ1-10ミクロンのノッシュフィルターを用い、濾過法によってグアガム水溶

(0.5重量%濃度)、シゾフィラン(以下「SPH」という。); 水溶性性の塩類としてのKCl; のそれぞれを、第1表に記載した割合で秤量し、純水と混合して、コロイダルシリカ0.1重量%を含む研磨用組成物を得た。ただし、比較例2では、シリカパウダー(日本シリカ工業(株)製、商品名ニップシールE220A、粒子表面のシラノールの面密度が $10/\text{nm}^2$ 以下のもの)を、純水に1重量%の含量に、分散させたものである。

(3) ウェハーのファイン研磨試験

スピードファム製研磨機、SPA W 36を使用し、柔らかめのスウェードタイプの研磨布を用いて、上記研磨用組成物を1分間当たり1 lの割合で供給しながら、シリコンウェハーを研磨した。この際の研磨圧力は $100\text{g}/\text{cm}^2$ 、ウェハーと研磨布の相対速度を $1\text{m}/\text{sec}$ とし、研磨中の研磨布の温度は 40°C とした。

研磨機による研磨でウェハー表面が平滑になるまで(平滑になったかどうかは、研磨途中に微分干渉型顕微鏡で観察)の時間を測定した。その結

果中の粗大不純物を除去した。グアガムはアルコールに溶けないので、グアガム水溶液をアルコールに注ぎ、アルコール溶出物を溶出させ、沈殿物を回収した。この沈殿物を乾燥させた後、再び水に溶解させて所定濃度、本例においては、1重量%のグアガム水溶液を得た。

得られた1重量%水溶液1 lにアクリルアミド0.5モルを加え、窒素を泡出させながら、攪拌し、これに重合開始剤として硝酸セリウムアンモニウムを0.3ミリモル加え、更に攪拌しながら、室温で24時間反応させ、アクリルアミドをグラフト化させたグアガム(以下「GGG」という。)を得た。

(2) 研磨用組成物の調整

平均粒子径が60ミリミクロンで、シリカ粒子を50重量%含有し、粒子表面のシラノールの面密度が $80/\text{nm}^2$ のコロイダルシリカ; 水溶性性の高分子化合物としてのGGG、ポリアクリルアミド(三菱化成(株)製、商品名ダイアクリアMN3000)(以下「PAA M」という。)の水溶液

果を、第1表に示す。

研磨機による研磨後、上記研磨用組成物の代りに水を流しながらリンス研磨し、ウェハー面上のシリカ、多量類高分子を除去した。リンス研磨に要した時間(リンス研磨終了時点は、ウェハー面を微分干渉型顕微鏡で観察して決定)を測定した。

(4) 研磨組成物中のシリカ粒子の分散試験

高さ5cmで、容量が100ccの蓋付き試験管に、スラリー状のファイン研磨用組成物を採取し、一昼夜静置したあと、当該試験管を倒置し、ついで正置する操作を繰り返し、シリカ粒子がスラリー中に均一に分散する状態を肉眼で観察し、均一に分散するまでに要した操作回数を表示した。



第 1 表

項目 番号	水溶解性の 高分子化合物		水溶解性の 塩 類		アルカリ性物質		ウェハーの研磨試験		研磨組成物 中のシリカ の分散試験
	種類	含量(ppm)	種類	含量(%)	種類	組成物 の pH	平滑面が得られ るまでの時間	リンス研磨 時間	
実施例 1	GGG	100 *1	KCl	0.005	—	9.8	10分	30秒	5回
" 2	GGG	100 *1	KCl	0.005	エチレンジアミン	11.0	9	30	5
" 3	GGG	100 *1	KCl	0.01	—	9.7	5	30	5
" 4	GGG	100 *1	KCl	0.05	—	9.6	3	30	5
" 5	GGG	100 *1	KCl	0.1	—	9.6	1	30	5
" 6	PAAM	100	KCl	0.005	—	9.8	15	30	5
" 7	PAAM	100	KCl	0.005	エチレンジアミン	11.0	13	30	5
" 8	PAAM	100	KCl	0.01	—	9.7	10	30	5
" 9	PAAM	100	KCl	0.05	—	9.6	5	30	5
" 10	PAAM	100	KCl	0.1	—	9.6	3	30	5
" 11	SPH	100	KCl	0.005	—	9.8	10	30	5
" 12	SPH	100	KCl	0.005	エチレンジアミン	11.0	9	30	5
" 13	SPH	100	KCl	0.01	—	9.7	5	30	5
" 14	SPH	100	KCl	0.05	—	9.6	3	30	5
" 15	SPH	100	KCl	0.1	—	9.6	1	30	5
比較例 1	—	—	—	—	—	9.8	20分以上	—	5
" 2	GGG	100 *1	—	—	アンモニア	10.0	5	1分	100

〔註〕*1 グアム換算の含有量を意味する。

第1表より、次のことが明らかとなる。

1. 本発明に係る研磨用組成物によって研磨する時には、とりわけ水溶解性の塩類を多く加えた研磨用組成物で研磨する時には、ファイン研磨時間が短くなり、研磨剤として好適である。また、スラリーのシリカ粒子の分散性も非常によいので、扱い易い。

2. これに対し、比較例1のごとく水溶解性の高分子化合物を加えていない研磨用組成物は、ファイン研磨が達成されない。また、比較例2のごとく、シリカ粒子をシリカパウダーとして与えた場合には、ファイン研磨性においては好適であるが、分散性において本発明に係る研磨用組成物に比べて劣り、研磨中常に攪拌していなくてはならない。

特許出願人 三菱モンサント化成株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

(ほか1名)